



19 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 49 327 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**G 01 N 25/18**

21 Aktenzeichen: 199 49 327.8  
22 Anmeldetag: 13. 10. 1999  
23 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 199 49 327 A 1

71 Anmelder:  
Grunewald, Axel-Ulrich, Dr., 60431 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 Verfahren und Einrichtung zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch

57 Beschrieben wird ein Verfahren zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch mit mehr als einer Komponente, bei welchem Wärmeleitfähigkeiten des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die einzelnen Gaskonzentrationen bestimmt werden.  
Dieses Verfahren soll dahingehend verbessert werden, dass die Messgenauigkeit erhöht, die Einflüsse gegen äußere Störungen vermindert und der Bauaufwand einer Messeinrichtung reduziert werden kann. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass die Wärmeleitfähigkeiten bei einer periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert verlaufenden Temperatur-Zeitfunktion bestimmt und die bei dem Temperatur-Zeitverlauf erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten als Funktion der Zeit kontinuierlich ermittelt werden, und dass die Zeitfunktion der Wärmeleitfähigkeit einer Fourieranalyse unterzogen und aus den Koeffizienten dieser Fourieranalyse die Konzentrationen der Gaskomponenten bestimmt werden. Die Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes mit vorgegebenen Temperaturwerten ist ein Temperiergenerator, durch welchen das Sensorelement kontinuierlich mit einer periodischen Temperatur-Zeitfunktion beaufschlagbar ist. Dem Sensorelement ist ein Fourieranalysator nachgeordnet, dem ein die Wärmeleitfähigkeit des hindurch geleiteten Gasgemisches wiedergebendes Sensorsignal zuführbar ist. Durch eine dem Fourieranalysator nachgeschaltete Auswertereinheit erfolgt die Bestimmung der Gaskonzentrationen aus ...

DE 199 49 327 A 1

5 Die Wärmeleitfähigkeit definiert allgemein die Fähigkeit eines Körpers, Wärme zu leiten. Sie ist eine Materialeigenschaft und wird durch das Verhältnis von Wärmestrom zu Temperaturgradient und Querschnitt des Körpers bestimmt.

10) Deutung des Wärmeeinfähigkeitskoeffizienten von Gasen geht ferner auch der Radius (mittlerer Radius) der Moleküle ein. Generell gilt, dass die Wärmeeinfähigkeit von Gasen mit steigender Temperatur zunimmt und mit wachsender Molekülmasse abnimmt.

15 Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch ausgenutzt. Aus der DE 37 11 511 ist ein Messverfahren zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch und ein Sensor zur Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches bekannt. Ganz allgemein wird bei diesem Verfahren der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches benutzt, um bei diesem Verfahren zum Einsatz kommende Analysator besteht aus einer von Gasgemisch und einer Gas ausgetauschten Wärmequelle. Die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wird durch die Wärmeleitfähigkeit der Wärmequelle beeinflusst, wenn ein Gasgemisch durch die Wärmequelle geleitet wird. Ein als Wärmequelle dienendes Widerstandselement wird mittels Stromfluss auf eine gegenüber der Umgebung erhöhte Temperatur gebracht. Über eine durch die Geometrie festgelegte Wärmeleitzugabe wird die Wärmequelle durch die Wärmequelle zu einer auf konstanter Temperatur gehaltenen Wärmequelle geleitet. Durch den Wärmetransport von der Wärmequelle zur Wärmequelle wird der Wärmequelle Energie entzogen, die ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches ist.

Wie bereits erwähnt ist die Wärmeleitfähigkeit eines Gases temperaturabhängig. Um Einflüsse des Temperaturkoeffizienten der Wärmeleitung auszuscheiden wird die Messzelle thermostatisiert, d. h. durch eine elektronische Regelung auf konstanter Temperatur gehalten. Außer von der Temperatur der Messzelle wird die mittlere Gasketemperatur in der Wärmeleitstrecke von der Temperatur der Wärmequelle bestimmt. Deshalb wird auch diese konstant gehalten bzw. reproduzierbar eingestellt.

Besteht das Gasgemisch aus lediglich zwei Komponenten, so genügt eine Wärmeleitfähigkeitsmessung bei einem Temperaturniveau. Als Temperaturniveau sei hier der mittlere Temperaturwert zwischen Wärmequelle und Wärmesenke angenommen. Per Definition kann als Temperaturniveau auch der Wert der Wärmequelle bzw. der Wärmesenke angegeben werden.

Betrachtet das Gasgemisch aus mehr als zwei Komponenten, d. h. sollen die Konzentrationen (Verhältnis der Partialdrücke) von mehr als zwei verschiedenen Gasen bestimmt werden, so müssen gemäß dem aus der oben genannten Schrift bekannten Verfahren die Wärmeleitfähigkeiten bei mehreren stationären Temperaturen (Temperaturniveaus) bestimmt werden. Allgemein gesprochen bedeutet dies, dass zur Bestimmung der Gaskonzentrationen bei einem aus  $N > 2$  Gas-  
35 komponenten bestehenden Gemisch die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches bei mindestens  $N-1$  Gastemperaturen zu der Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme die einzelnen Gaskonzentrationen zu berechnen. Eine Abwandlung dieses  
40 hiege des Gasgemisches bei mindestens  $N$  Gastemperaturen gemessen wird.

Der bei diesem bekannten Verfahren zur Messung der Wärmeleitfähigkeit des durchströmten Gasgemisches bestehend aus einer einzigen 100 Mikrometer starken Trägerplatte aus Silicium. Auf diese Trägerplatte ist eine isolierende Dünnschicht aufgetragen, auf der sich ein Aufsteigrohr oder Spütern mündend röhrenförmige Dünnschichtwiderstände aufgebracht sind. Im Bereich der Dünnschichtwiderstände ist die Isolatorschicht unterteilt, so dass eine Grube in der Trägerplatte entsteht, die den unteren Teil der Messkammer bildet. Diese Grube ist mit einem Gasgemisch gefüllt, das durch die Dünnschichtwiderstände fließt. Die Dünnschichtwiderstände sind in der Mitte der Grube angeordnet, so dass eine Grube entsteht, die den oberen Teil der Messkammer bildet. Die Deckplatte besitzt eine Öffnung, die als Diffusionskanal dem Gasgemisch den Zutritt zur Messkammer ermöglicht.

Die Durchführung des bekannten Verfahrens mit dem Sensor bedingt, dass zur Bestimmung mehrkomponentiger Gasgemische Wärmeleitfähigkeitsmessungen mit entsprechend vielen stationären Temperaturniveaus durchgeführt werden. Das Sensorelement ist jedoch auf einen vorgegebenen Temperaturwert aufzuheizen und dann die entsprechende Wärmeleitfähigkeitsmessung durchzuführen. Um die Heizzeit zu minimieren, muss der Sensor eine geringe Masse aufweisen, so dass die dadurch resultierende thermische Zeitkonstante möglichst gering ist. Alternativ dazu können die Wärmeleitfähigkeitsmessungen auch mittels einer entsprechenden Anzahl von Sensoren, die parallel auf die verschiedenen Temperaturniveaus verbracht werden, durchgeführt werden. Gerade die zweite Ausführungsvariante des vorbekannten Verfahrens bedingt erhöhten Baulaufwand. Das nacheinander ausgeführte Aufheizen eines Sensorelementes auf unterschiedlichen Aufwand zur Abschirmung äußerer Störfaktoren bedingt.

60 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren sowie eine Einrichtung zur Bestimmung von Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch gemäß dem Oberbegriff des Verfahrens- bzw. Vorrichtungsanspruchs dahingehend zu erweitern, so dass die Messgenauigkeit erhöht, die Einflüsse gegen äußere Störungen vermindert und der Bauaufwand der Messeinrichtungen reduziert werden kann.

65 Gelöst wird diese Aufgabe durch die kennzeichnenden Merkmale des Verfahrens- bzw. Vorrichtungsanspruchs. Weiter-  
 gemäß der Erfindung ist vorgesehen, dass die

63 Gemäß der Erfindung ergeben sich aus den jeweiligen Unteransprüchen, dass die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches kontinuierlich bei einem sich periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert ändernden Temperaturniveau bestimmt wird. Dies bedeutet, dass der bei der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit verwendete Sensor durch einen Tempererzeuger periodisch alternierend zwischen dem minimalen und maximalen Wert des Temperaturniveaus beheizt wird. Die

Temperaturdifferenz zwischen Wärmequelle und Wärmesenke des Sensor kann dabei stets gleichbleibend sein - wesentlich ist, dass der mittlere Temperaturverlauf zwischen Quelle und Senke periodisch zwischen dem minimalen und maximalen Wert wechselt, also mit einer vorgegebenen Amplitude um einen mittleren Überbertemperaturwert schwankt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches nach einer als harmonische Funktion (Sinusfunktion) zwischen minimalen und maximalem Temperaturverlauf ausbildeten Temperatur-Zeitfunktion bestimmt wird. Zur Durchführung des Verfahrens kann ein Sensor bekannter Art verwendet werden, insbesondere ein Sensor wie in der DE 37 11 511 C1 beschrieben.

Ein Ausgangssignal des Sensors ist ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit des periodisch und insbesondere nach einer harmonischen Temperatur-Zeitfunktion beheizten Sensorelementes. Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen Wärmeleitfähigkeit und Molekülmasse, Molekülgröße sowie mittlerer Temperatur (Temperaturniveau) wird das die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebende Sensorsignal bei einem Gasgemisch mit  $N \geq 2$  Komponenten zwar periodisch verlaufen aber ein zum Temperaturprofil verzerrtes Zeitverhalten aufweisen. Aus dem Zeitverlauf des Sensorsignales bzw. den Werten der Wärmeleitfähigkeit bei gegebenem Temperatur-Zeitverlauf lassen sich so die Konzentrationen der Gaskomponenten (das Verhältnis der Partialdrücke zueinander) bestimmen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Sensor zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit mit einem harmonischen (sinusförmigen) Temperatur-Zeitverhalten beaufschlagt und das die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebende Sensorsignal einer harmonischen Analyse (Entwicklung in eine Reihe nach trigonometrischen Funktionen = Fourier-Reihe) unterzogen. Da die Wärmeleitfähigkeit bei einem harmonischen (sinusförmigen) Temperaturverlauf bestimmt wird, besteht das die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebende Sensorsignal aus einer Summe von harmonischen Zeitfunktionen, deren Frequenzen/Perioden ein ganzzahliges vielfaches der Grundfrequenz/Periode der der Beaufschlagung des Sensorelementes dienenden Temperatur-Zeitfunktion sind. Die einzelnen Koeffizienten (Amplituden), mit der die harmonischen Anteile (das Spektrum) zu wichten sind, um in der Summe das Sensorsignal zu ergeben, bilden daher ein Maß für die Konzentrationen (Verhältnis der Partialdrücke) der einzelnen Komponenten des Gasgemisches.

Des weiteren erfolgt die Erläuterung eines Ausführungsbeispiels der Erfindung anhand der Zeichnungen. Es zeigt:

Fig. 1 einen prinzipiellen Aufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und

Fig. 2 die Temperatur-Zeitfunktion der Temperaturbeaufschlagung des Sensorelementes, den Zeitverlauf des die Leitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebenden Sensorsignales und die einzelnen Fourier-Koeffizienten des die Leitfähigkeit wiedergebenden Sensorsignales.

Ein an sich bekannt aufgebautes Sensorelement 1 zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit  $s$  eines durch das Sensorelement 1 hindurch geleiteten Gasstromes 2 steht in Wirkverbindung mit einem Temperiergenerator 3 (Fig. 1). Durch den Temperiergenerator 3 kann das Sensorelement 1 mit einem vorgegebenen periodischen und insbesondere einem harmonischen Zeitverlauf entsprechenden Temperaturprofil beaufschlagt werden. Somit erfolgt durch das Sensorelement 1 eine Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes 2 bei verschiedenen Temperaturen/Temperaturniveaus  $T(t)$ .

Fig. 2 zeigt einen harmonischen Temperatur-Zeitverlauf  $T(t)$  zur Beaufschlagung des Sensorelementes 1. Die Periode des Temperatur-Zeitverlaufes dieser harmonischen Funktion  $T(t)$  beträgt  $T = 2\pi/\omega_0$ .

Das die Wärmeleitfähigkeit des durch das Sensorelement 1 hindurch geleiteten Gasstromes 2 wiedergebende Signal  $s(t)$  wird einem Fourier-Analysator 4 zugeleitet, durch den die Fourier-Koeffizienten  $a_0, a_1, a_2, a_3, \dots$  bestimmbar sind. Da das Sensorelement 1 mit einem harmonischen Temperatur-Zeitprofil  $T(t)$  beaufschlagt wird, ist das die Wärmeleitfähigkeiten des durch das Sensorelement 1 hindurch geleiteten Gasstromes 2 wiedergebende Signal  $s(t)$  darstellbar als:

$$s(t) = a_0/2 + \sum_{i=1} a_i \cdot \sin(i \cdot \omega_0 \cdot t + \alpha_i).$$

Gemäß dem oben dargestellten Ansatz wird also das die Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes 2 repräsentierende Signal  $s(t)$  dargestellt als eine mit unterschiedlichen Amplitudenfaktoren  $a_i$  gewichtete Summe von harmonischen Schwingungen der ganzzahligen vielfachen Frequenzen  $i \cdot \omega_0$ . Die im oben dargestellten Summenansatz verwendete Größe  $\alpha_i$  stellt einen Phasenfaktor dar.

Setzt man:

$$a_i = \sqrt{A_i^2 + B_i^2} \text{ und } \tan \alpha_i = A_i/B_i$$

so gilt:

$$A_i = 2/T \cdot \int_{-T/2}^{+T/2} s(t) \cdot \cos(i \cdot \omega_0 \cdot t) dt$$

und

$$B_i = 2/T \cdot \int_{-T/2}^{+T/2} s(t) \cdot \sin(i \cdot \omega_0 \cdot t) dt \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Der bei einem Temperatur-Zeitverlauf  $T(t)$  sich ergebende Signalverlauf  $s(t)$  ist in Fig. 2 prinzipiell dargestellt. Weiterhin zeigt Fig. 2 in einem dritten Diagramm die den einzelnen Frequenzen  $i \cdot \omega_0$  zuzuordnenden und durch den oben dar-

gestellten Summenansatz ermittelbaren Koeffizienten  $a_i$ .

Durch die erfindungsgemäße Fouriertransformation des die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches wiedergebenden Sensorsignales  $s(t)$  werden einzelne Faktoren (Fourierkoeffizienten) erhalten, welche zur Bestimmung der Konzentration der Komponenten des Gasgemisches dienen. Zur Identifikation einzelner Gastypen sowie der Konzentrationsanteile ist es möglich in einer dem Fourieranalysator 4 nachgeschalteten Auswertereinheit 5 Werte abzuspeichern, mit denen die durch die Fouriertransformation eines gegebenen Signals  $s(t)$  erhaltenen Fourierkoeffizienten  $a_i$  vergleichbar sind.

Die Fourierkoeffizienten  $a_i$  werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bis zu einer vorgegebenen Ordnung  $n$  entwickelt. Die Ordnung ist dabei so gewählt, dass die Koeffizienten mit  $i > n$  in der Größe vernachlässigbar sind, also keinen wesentlichen Beitrag mehr in der Darstellung von  $s(t)$  leisten.

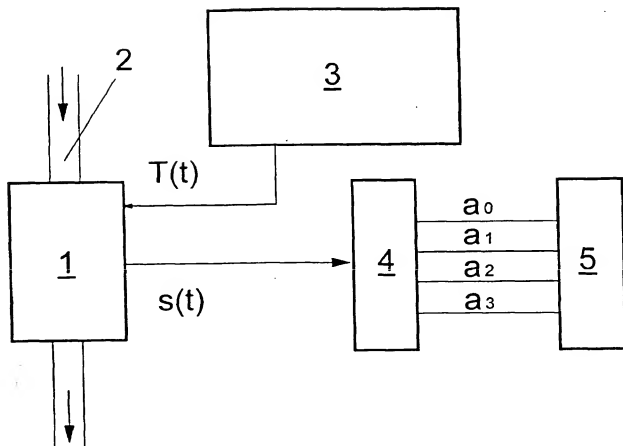
#### Bezugszeichenliste

- 1 Sensorelement
- 2 Gasstrom/Gasgemisch
- 3 Temperiergenerator
- 4 Fourieranalysator
- 5 Auswertereinheit
- T(t) Temperatur-Zeitfunktion (Temperiergenerator 3)
- s(t), s Signal/Sensorelement 1/Wärmeleitfähigkeit
- a<sub>i</sub> Fourierkoeffizient

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen in einem Gasgemisch mit mehr als einer Komponente, bei welchem Wärmeleitfähigkeiten des Gasgemisches bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und daraus die einzelnen Gaskonzentrationen bestimmt werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wärmeleitfähigkeiten  $s(t)$  einer periodisch zwischen einem minimalen und einem maximalen Temperaturwert verlaufenden Temperatur-Zeitfunktion T(t) bestimmt und die bei dem Temperatur-Zeitverlauf T(t) erhaltenen Wärmeleitfähigkeiten  $s(t)$  als Funktion der Zeit t) kontinuierlich ermittelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit  $s(t)$  einer Fourieranalyse unterzogen und aus den Koeffizienten  $a_i$  dieser Fourieranalyse die Konzentrationen der Gaskomponenten bestimmt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmeleitfähigkeit  $s(t)$  bei einem harmonischen Temperatur-Zeitverlauf T(t) bestimmt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein die Wärmeleitfähigkeit  $s(t)$  des Gasgemisches wiedergebendes Signal der Fourieranalyse unterworfen wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Fourieranalyse erhaltenen Koeffizienten  $a_i$  des zu bestimmenden Gasgemisches mit bei Kalibriermessungen erhaltenen Werten verglichen werden.
6. Einrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit einem Sensorelement zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eines durchfließbaren Gasgemisches und einer Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes mit vorgegebenen Temperaturwerten, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung zur Beaufschlagung des Sensorelementes (1) mit vorgegebenen Temperaturwerten ein Temperiergenerator (3) ist, durch welchen das Sensorelement (1) kontinuierlich mit einer periodischen Temperatur-Zeitfunktion T(t) beaufschlagbar ist, und dass dem Sensorelement (1) ein Fourieranalysator (4) nachgerodnet ist, dem ein die Wärmeleitfähigkeit des hindurch geleiteten Gasgemisches (2) wiedergebendes Sensorsignal  $s(t)$  zuführbar ist.
7. Einrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass durch den Temperiergenerator (3) das Sensorelement (1) mit einer harmonischen Temperatur-Zeitfunktion T(t) beaufschlagbar ist.
8. Einrichtung nach Anspruch 5, oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Fourieranalysator (4) eine Auswertereinheit (5) nachgeschaltet ist, in welcher zur Bestimmung der Konzentrationen des Gasgemisches die durch Fourieranalyse ermittelbaren Koeffizienten  $a_i$  des Signals  $s(t)$  der Wärmeleitfähigkeit mit durch Kalibriermessungen gewonnenen Werten vergleichbar sind.

Hierzu 2 Seiten(n) Zeichnungen

Fig. 1

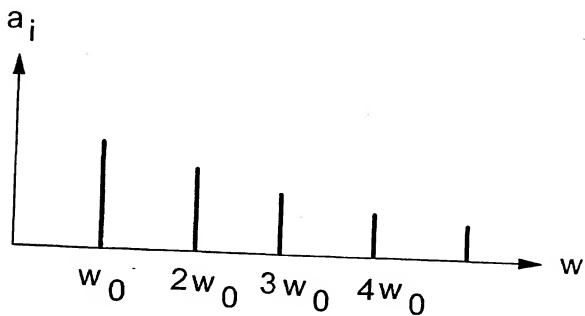
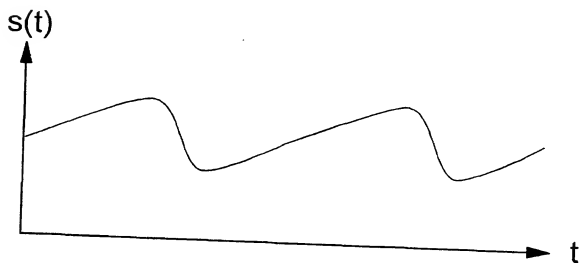
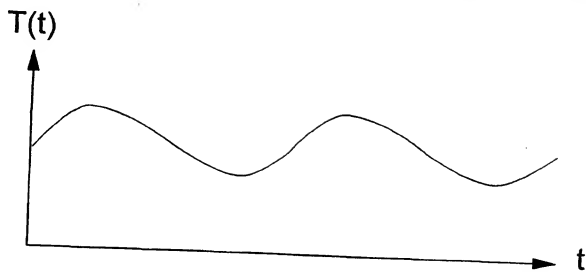


Fig. 2